

PAT-NO: JP405208134A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05208134 A

TITLE: OXIDATION PROCESS AND CATALYST FOR CATALYTIC PARTIAL  
OXIDATION OF HYDROCARBON

PUBN-DATE: August 20, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY	
VAN, GRINSVEN PETRUS FRANCISCUS A		N/A
REINALDA, DONALD	N/A	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY	
SHELL INTERNATL RES MAATSCHAPPIJ BV		N/A

APPL-NO: JP04301623

APPL-DATE: October 15, 1992

PRIORITY-DATA: 9191202700 ( October 17, 1991)

INT-CL (IPC): B01J023/40, C10G011/04 , C07B061/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a catalyst suitable for partial oxidation of hydrocarbons having high activity and thermal stability by supporting a noble metal of Group VIII of the Periodic Table of Elements on  $\alpha$ -alumina having specified characteristics.

CONSTITUTION: A noble metal of Group VIII of the Periodic Table of Elements such as platinum, palladium and rhodium is supported on  $\alpha$ -alumina having at least 90% of its pore volume in pores of a size of at least 2000 nm, preferably 6000 nm. The thus obtained catalyst suitable for partial oxidation of hydrocarbons can suppress the production of soot since the catalyst removes various radicals produced in the reaction operation. Further, the thermodynamic equilibrium suitable for progress of the main reaction can be secured, since the reaction rate is increased and the gas velocity is high. Therefore, synthetic gas can be prepared advantageously from hydrocarbons.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-208134

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 23/40	Z	8017-4G		
C 1 0 G 11/04		6958-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数14(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-301623

(22)出願日 平成4年(1992)10月15日

(31)優先権主張番号 9 1 2 0 2 7 0 0 . 0

(32)優先日 1991年10月17日

(33)優先権主張国 イギリス(GB)

(71)出願人 390023685

シェル・インターナショナル・リサー

チ・マーチャツピイ・ペー・ワイ

SHELL INTERNATIONAL

E RESEARCH MAATSCHA

PPIJ BESLOTEN VENNO

OTSHAP

オランダ国 2596 エイチ・アール、ハー

グ、カレル・ウアン・ピラントラン 30

(74)代理人 弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素の接触的部分酸化のための酸化方法および触媒

(57)【要約】

【目的】 炭化水素の接触的部分酸化のための新規な酸化方法および触媒を提供する。

【構成】 細孔容積の少なくとも90%を、少なくとも2000nmの寸法の細孔が占める $\alpha$ -アルミナ上に担持された1種またはそれ以上の元素周期表第VIII族貴金属を含有することを特徴とする、炭化水素の接触的部分酸化に適した触媒、および、該触媒を使用する炭化水素の接触的部分酸化方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 細孔容積の少なくとも90%を、少なくとも2000nmの寸法の細孔が占める $\alpha$ -アルミナ上に担持された1種またはそれ以上の元素週期表第VIII族貴金属を含有することを特徴とする、炭化水素の接触的部分酸化に適した触媒。

【請求項2】 前記の $\alpha$ -アルミナは、その細孔容積の少なくとも90%を、少なくとも6000nmの寸法の細孔が占めるものである請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 白金を含有する請求項1または2に記載の触媒。 10

【請求項4】 パラジウムを含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項5】 ロジウムを含有する請求項1～4のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項6】 元素週期表第VIII族の少なくとも1種の貴金属の含有量が0.01～2.0重量%である請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項7】 元素週期表第VIII族の少なくとも1種の貴金属の少なくとも1種の化合物と、容易に還元できない酸化物を焼成操作によって生成し得る少なくとも1種の金属の少なくとも1種の塩との1種またはそれ以上の溶液に、前記 $\alpha$ -アルミナを共存浸させることによって製造された請求項1～6のいずれか一項に記載の触媒。 20

【請求項8】 前記の容易に還元できない金属がアルミニウムである請求項7に記載の触媒。

【請求項9】 空気中で450～550℃の温度において1～10時間焼成された請求項1～8のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項10】 炭化水素と酸素または酸素含有ガスとのガス状混合物を高温下に、請求項1～9のいずれか一項に記載の触媒上を通過させることを特徴とする、炭化水素の接触的部分酸化方法。 30

【請求項11】 前記の温度が1000～1200℃である請求項10に記載の方法。

【請求項12】 空間速度が2000～50000 N L・L<sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>である請求項10または11に記載の方法。

【請求項13】 圧力が1～100バールである請求項10～12のいずれか一項に記載の方法。 40

【請求項14】 請求項10～13のいずれか一項に記載の方法によって製造された合成ガス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭化水素の部分酸化に適した触媒、および該触媒を使用する接触的部分酸化方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 炭化水素（好ましくは天然ガス）の接触的部分酸化方法（CPO法）が、合成ガス（すなわち、 50

COとH<sub>2</sub>との混合物）を製造するための有利な製造方法であることが、製造方法に関する種々の研究によって明らかにされた。合成ガスは、メタノール、ガソリン、ガス油、潤滑油、パラフィンロウ等の種々の重要な製品の製造原料として使用できるものである。CPO法は、非接触的高温部分酸化方法に比して熱効率が一層高く、酸素所要量が一層少なく、かつ経費も一層少ない。なぜならばCPO用反応器では、非接触的部分酸化用反応器の場合に比してガスの流量を著しく多くすることができるからである。CPO法では、たとえば1100～1200℃程度の高い温度において操作を行うのが有利である。なぜならばこのような高温において原料炭化水素のすべてが合成ガスに変換され、しかも、H<sub>2</sub>O、COおよび煤のごとき副生成物の生成量が最小限に減少するからである。CPO法に適した種々の触媒が公知であるが、これらの公知触媒はいずれも、1100～1200℃程度の高温において安定な触媒ではなかった。

【0003】非常に大きい寸法の細孔を有する $\alpha$ -アルミナを触媒用担体として、これを1種またはそれ以上の第VIII族貴金属である活性成分と組み合わせ使用した場合には、高温CPO法に適した非常に安定な触媒が製造できることが、本発明者によって今や発見された。したがって本発明は、細孔容積の少なくとも90%を、少なくとも2000nmの寸法の細孔が占める $\alpha$ -アルミナ上に担持された1種またはそれ以上の元素週期表第VIII族貴金属を含有することを特徴とする、炭化水素の接触的部分酸化に適した触媒に関するものである。

【0004】本発明に係る触媒は良好な触媒活性を有し、かつ熱安定性を有する。細孔容積の少なくとも90%を、少なくとも6000nmの寸法の細孔が占めるような $\alpha$ -アルミナを該触媒の担体として使用した場合に、一層良好な触媒が得られる。CPO法における触媒の役割は、反応操作中に生じた種々のラジカルを取り除き、そしてこれによって煤の生成を阻止することにあると考えられる。さらに、該触媒の使用によって反応速度が上昇し、したがってガスの速度を高くすることができ、しかも主反応の進行に適した熱力学的平衡が確保され、その結果として、反応器からの炭化水素およびCO<sub>2</sub>の逸出量が少ない。さらにまた、通常のCPO法の場合と同様に過度の高温（すなわち、非接触的高温部分酸化方法の場合に火炎帯域で認められるような過度の高温）は回避でき、HCNおよびNH<sub>3</sub>の生成が防止できる。既述のごとく、本発明に係る触媒は少なくとも1種の元素週期表第VIII族貴金属を含有する。これらの金属のうちで白金、パラジウムおよびロジウムが好ましく、Pt、PdおよびRhの組み合わせが特に好ましい。なぜならばこれは非常に高活性かつ安定な触媒であるからである。触媒の第VIII族貴金属含有量は、好ましくは0.01～2.0重量%である。

【0005】容易に還元できない酸化物を焼成操作によ

って生成できるような少なくとも1種の金属の塩と共に第VIII族貴金属を、非常に大きい寸法の細孔を有する $\alpha$ -アルミナに共浸することによって、高活性かつ非常に安定な触媒が得られ、したがって該触媒は有利に使用できる。前記の金属酸化物は、触媒表面上の貴金属の位置(sites)を相互に離隔させるためのバリアーを形成すると考えられ、これによって、CPO法の実施時に貴金属を良好な分散状態で確実に維持できる。この目的のために、元素週期表(「ハンドブック、オブ、ケミストリ、アンド、フィジックス」、第44版(ザ、ケミカル、ラバー出版社1962年発行)第448頁~第449頁参照)第2a族、第3a族および第3b族金属の酸化物を使用するのが好ましく、そのうちで、Ba、Ca、Mg、Y、LaおよびAlの酸化物が特に好ましく、 $Al_2O_3$ が最も好ましい。触媒中の前記の安定化用金属酸化物の量は、好ましくは0.1~5.0重量%である。本発明に係る触媒はその使用前に、乾燥し焼成するのが有利である。焼成操作は、空気中で450~550℃の温度において1~10時間実施するのが好ましい。

【0006】本発明はまた、炭化水素(特に、実質的にメタンからなる天然ガス)を酸素で、接触的に部分酸化する方法にも関する。この酸化方法の場合には、過剰の酸素が局部的に存在するのを避けるために、前記の炭化水素(たとえば天然ガス)と酸素とを充分に混合することが必要である。過剰の酸素が局部的に存在した場合には、過度に高い温度の区域が生じ、過大な量の $CO_2$ が生成することがあり得る。さらに、前記の混合が充分でない場合には、酸素の不存在下のメタンの分解によって触媒床の一部に煤が生じることがあり得る。前記の混合が充分である場合には、触媒床における反応温度を1000~1200℃に保つのが有利である。他の好適な反応条件について述べれば、空間速度は2000~5000NL/L<sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>であり、圧力は1~100バールである。

【0007】本発明をさらに詳細に例示するために、次に実施例を示す。

#### 【実施例】

##### 例1

2容の $CH_4$ を1容の $O_2$ と充分に混合し、次いで、本発明に係る触媒上を通過させた。触媒の組成は、Pt

0.5重量%/Pd0.3重量%/Rh0.1重量%であり、これは $\alpha$ -アルミナ上に担持されており、該 $\alpha$ -アルミナの細孔容積は0.43ml/g、平均細孔直径は9224nmであり、細孔容積の90%以上を、少なくとも6000nmの寸法の細孔が占めていた。触媒をその使用前に、空気中で450℃において6時間焼成した。反応条件は次の通りであった。

温度 1170℃

圧力 5バール

10 空気速度 5000NL/L/h

メタンはほとんど完全に合成ガス、すなわち、 $CO:H_2=1:2$ の混合物に変換され、オフガス中の $CH_4$ および $CO_2$ の量は僅かにそれぞれ0.07容量%および0.6容量%にすぎなかった。この結果から、熱力学的平衡に達していたことが確認された。200時間を超える反応期間にわたって、反応操作は完全に安定に実施できた。生成物であるガスはHCNおよび $NH_3$ を含んでいなかった。

#### 【0008】例2

20 例1に記載の $\alpha$ -アルミナと実質的に同一の $\alpha$ -アルミナを、硝酸白金および硝酸アルミニウムの水溶液に共浸することによって製造され、Pt0.37重量%/Al( $Al_2O_3$ として)0.65重量%なる組成を有する触媒を使用したことを除いて、例1の場合と同様な操作を行った。触媒はその使用前に、空気中で450℃において6時間焼成した。例1の場合と同様な結果が得られた。

#### 【0009】例3

30 細孔容積が0.4ml/gであり、平均細孔直径が9000nmであり、細孔容積の90%以上を6000nm以上の寸法の細孔が占める $\alpha$ -アルミナを担体として使用して製造され、Pt0.5重量%/Pd0.3重量%/Rh0.1重量%なる組成を有する触媒を使用したことを除いて、例2記載の実験を繰り返した。触媒はその使用前に、空気中で500℃において1時間焼成した。例1および例2の場合と同様な結果が得られた。

【0010】本発明に関する前記の説明および実施例の記載から当業者には明らかなように、本発明は種々の態様で実施できるものであり、このような種々の態様はすべて、特許請求の範囲に記載の本発明の範囲内に入ることが理解されるべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 ベトラス・フランシスカス・アントニウス・ウアン・グリンズウエン  
オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 ドナルド・レイナルダ  
オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホイスウエヒ 3